

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 08220060
PUBLICATION DATE : 30-08-96

APPLICATION DATE : 07-04-95
APPLICATION NUMBER : 07082755

APPLICANT : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD;

INVENTOR : ITO NOBUHISA;

INT.CL. : G01N 27/409 G01N 27/12 G01N 27/41

TITLE : OXYGEN SENSOR

ABSTRACT : PURPOSE: To provide an oxygen sensor which can operate at a low temperature, has a small size, and can easily measure the concentration of oxygen by forming an anode and cathode on the surface of a barium-cerium oxide layer.

CONSTITUTION: The electric conductivity of a barium-cerium oxide used for an oxygen sensor element largely fluctuates even in a lean burning region and can detect not only the theoretical air-fuel ratio, but also oxygen even in the lean burning region. In addition, a high-sensitivity sensor can be obtained from the barium-cerium oxide, because the oxide has oxide ion conductivity which is about 100 times as high as that of a zirconium oxide at about 500°C, and the sensor can be used at a low temperature, because the oxide has a sufficiently high oxygen pumping ability at a low temperature of about 20°C. In addition, when such a material as gold having low activity against oxygen is used for the cathode in such a way that gold is used for the cathode and silver is used for the anode, the need of an additional element, such as the resistance plate, etc., can be eliminated by suppressing the dissociation of oxygen on the cathode side. Since silver is used, in addition, the sensor element is stabilized for a long period by reducing the interfacial resistance. Therefore, an oxygen sensor which can operate at a low temperature, has a small size, and can easily measure the concentration of oxygen can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-220060

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N	27/409		G 0 1 N 27/58	A
	27/12		27/12	C
	27/41		27/46	3 2 5 Z
			27/58	B

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平7-82755
(22)出願日 平成7年(1995)4月7日
(31)優先権主張番号 特願平6-73137
(32)優先日 平6(1994)4月12日
(33)優先権主張国 日本 (J P)
(31)優先権主張番号 特願平6-308603
(32)優先日 平6(1994)12月13日
(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72)発明者 谷口 昇
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 蒲生 孝治
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72)発明者 安本 栄一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74)代理人 弁理士 東島 隆治 (外1名)

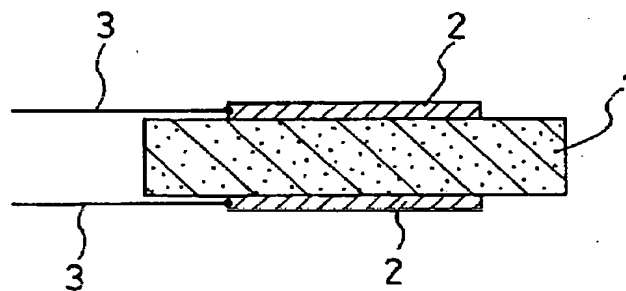
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸素センサー

(57)【要約】

【目的】 低温で作動可能で、ヒーター不要な小型、低コスト、かつ簡便に酸素濃度を測定できる酸素センサーを提供する。

【構成】 バリウムセリウム系酸化物の層、前記の層の同じ表面または異なる表面に形成されたアノードおよびカソードよりなる酸素センサー。バリウムセリウム系酸化物には、式 $BaCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (式中Mは、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、YおよびYbよりなる群から選択される少なくとも一種の希土類元素、 $0.16 \leq x \leq 0.23$ 、 $0 < \alpha < 1$) で表される酸化物を用いる。



1 : 酸化物

2 : 電極

3 : リード

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バリウムセリウム系酸化物の層、前記の層の同じ表面または異なる表面に形成されたアノードおよびカソードよりなる酸素センサー。

【請求項2】 前記酸化物が、少なくとも一種の希土類元素を第3元素として含む請求項1記載の酸素センサー。

【請求項3】 前記酸化物が、式 $BaCe_{1-x}M_xO_{3-\alpha}$ (式中Mは、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、YおよびYbよりなる群から選択される少なくとも一種の希土類元素、 $0.16 \leq x \leq 0.23$ 、 $0 < \alpha < 1$) で表される酸化物である請求項2記載の酸素センサー。

【請求項4】 MがGdである請求項3記載の酸素センサー。

【請求項5】 前記酸化物が、プロトンおよび酸化物イオンよりなる群から選択される少なくとも一種のイオンの伝導体であり、前記アノードとカソードとの間の酸化物の電気伝導度の変化により酸素濃度を検出する請求項1記載の酸素センサー。

【請求項6】 前記アノードとカソードとが前記酸化物層の同じ表面に設けられている請求項5記載の酸素センサー。

【請求項7】 前記酸化物が固体電解質であり、前記両電極間に一定電圧を印加したときの出力電流の変化により酸素濃度を検出する請求項1記載の酸素センサー。

【請求項8】 さらに、前記カソード側の固体電解質への酸素の拡散を抑制する手段を有する請求項7記載の酸素センサー。

【請求項9】 アノードおよびカソードの少なくとも一方が銀または銀を主成分とする材料からなる請求項7または8記載の酸素センサー。

【請求項10】 固体電解質層、前記固体電解質層の同じ表面または異なる表面に形成されたカソードおよびアノードを具備し、前記カソードが、電子（ホール）とイオンの混合伝導体である酸素センサー。

【請求項11】 前記混合伝導体が、90%を超える真密度の緻密体である請求項10記載の酸素センサー。

【請求項12】 固体電解質層、前記固体電解質層の同じ表面または異なる表面に形成されたカソードおよびアノードを具備し、前記アノードが白金、銀またはいずれか一方を主成分とする材料からなり、前記カソードが金または金を主成分とする材料からなる酸素センサー。

【請求項13】 固体電解質層、前記固体電解質層の同じ表面または異なる表面に形成されたカソードおよびアノードを具備し、前記アノードが銀または銀を主成分とする材料からなり、前記カソードが白金または白金を主成分とする材料からなる酸素センサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【産業上の利用分野】 本発明は、室温から800℃程度の高温度までの温度領域における酸素濃度の検知に用いられる酸素センサーに関するものであり、この酸素センサーは住環境の酸素濃度の検知から、エンジンやストーブなどの燃焼機器の燃焼制御（リーンバーン）用の酸素濃度検知器として利用されるものである。

【0002】

【従来の技術】 酸素濃度を測定あるいは検知する方法として、材料で大別すると半導体型、電解質型などある。

TiO₂、SnO₂などの材料を用いた半導体型は、気相の酸素濃度によって、酸化物バルク全体の電気伝導度に変化することを利用する。n型であるTiO₂の焼結体素子は、700℃で導電率σはP0₂^{-1/4}に比例する。その導電率σは、理論空燃比でステップ状の変化をするので、高温で使用する自動車エンジン等の空燃比制御用、SnO₂は石油ストーブやガスストーブの完全燃焼モニタ用、給湯器等の燃焼モニタ用に注目されている。その他、Co_{1-x}Mg_xOなどの材料も半導体型である。しかしながら、理論空燃比（酸素濃度15%でステップ状に変化する半導体型は、酸素濃度15%前後のリーンバーン制御、燃焼制御として有用であるが、15%以上あるいは15%以下での酸素濃度の把握が困難で、定量性に欠ける。

【0003】 一方、電解質型でも電解質の種類により固体電解質型、溶液電解質型に区別される。また、電池電流で検知するのか、電池起電力で検知するのかにより電流測定型、電位測定型に分類される。溶液電解質型は、一般にガルバニ電池式と呼ばれるもので、室温付近で使用されるものである。従って、燃焼機器などの高温での酸素センサーには適応しない。現在、800℃付近での酸素センサー、あるいは自動車エンジン用リーンバーンセンサーとしてジルコニア系の固体電解質型センサーが一部実用化されている。ジルコニア系酸化物は、炭化水素ガスや還元雰囲気下でも化学的に安定であり、高酸化物イオン伝導体であるので、幅広い分野で使用されている。純粋な酸化物イオン伝導体であるため、酸素濃度を濃淡電池の起電力により正確に検知できる。しかしながら、起電力型では電位変化が理論空燃比である酸素濃度14.5%で急激に変化し、それ以上の濃度のリーンバーン領域ではフラットになってしまう。

【0004】 限界電流式は、リーンバーン領域のセンサーとして注目されている。カソード反応を利用する電気化学式のものであり、固体電解質を挟む両極間に一定の電圧を印加し、その電流変化を読みとる。溶液を用いるガルバニ型電気化学センサーでは、ポーラログラフィの場合のように電極面上に被検成分の拡散層を生じさせることにより、濃度に対応する電流を得ることができるが、固体電解質中では酸化物イオン濃度が一定になるので、電極上の気相の酸素に拡散層を生じさせる構造をもたせることにより、気相の酸素濃度に対する電流変化を

得る。センサー出力は空気過剰率入に対して直線的で、半導体型のものに比べて高感度であり、高い空燃比まで使用可能である。しかし、作動温度が高く(700℃)、作動温度を低下させることが課題とされている。構造が簡単で低温で作動する酸素センサーが望まれている。固体電解質型のセンサーの電極は、高温(800℃)で長期安定な白金が用いられる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】住環境の酸素濃度の検知、エンジンやストーブなどの燃焼機器の燃焼制御(リーンバーン)用の酸素濃度検知器として、高感度で信頼性が高く、かつ小型、簡便、低コストなセンサーが望まれている。ジルコニア系酸化物を含めて従来の酸化物を用いた半導体式および限界電流式のセンサーでは、高温で作動させなければならない。そのため被検環境が400℃以下程度であるとき、ヒーターが必要となる。また、ジルコニアおよび白金電極各々は長期に安定ではあるが、ジルコニアと白金電極の界面抵抗がかなり大きく、かつ抵抗増加速度も大きいという問題がある。更に、白金-白金を電極に用いた限界電流式では、酸素の拡散を抑制する層が必要となる。従って、低温200℃付近まで高い導電率を有し、かつ化学的に安定であり、望ましくは白金電極でも界面抵抗が小さくなるような固体電解質、および長期に渡り安定な電極が求められている。また、小型、低コスト化のため、ヒーターや酸素の拡散を抑制する抵抗板あるいは多孔質層が不要なセンサーが求められている。

【0006】本発明は、上記課題に鑑み、低温で作動可能で、ヒーター不要な小型、低コスト、かつ簡便に酸素濃度を測定できる酸素センサーを提供することを目的とする。また、本発明は、酸素の拡散を抑制する抵抗板のようなものが不要な小型、低コスト、かつ簡便に酸素濃度を測定できる酸素センサーを提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、バリウムセリウム系酸化物の層、前記の層の同じ表面または異なる表面に形成されたアノードおよびカソードよりなる酸素センサーを提供する。前記酸化物は、少なくとも一種の希土類元素を第3元素として含むことが好ましい。さらに好ましくは、前記酸化物は、式 $BaCe_{1-x}MxO_{3-\alpha}$ (式中Mは、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、YおよびYbよりなる群から選択される少なくとも一種の希土類元素、 $0.16 \leq x \leq 0.23$ 、 $0 < \alpha < 1$)で表される酸化物である。なかでもMがGdであることが好ましい。本発明の一態様における酸素センサーは、前記酸化物が、プロトンおよび酸化物イオンよりなる群から選択される少なくとも一種のイオンの伝導体であり、前記アノードとカソードとの間の酸化物の電気伝導度の変化により酸素濃度

を検出する半導体式酸素センサーである。この半導体式酸素センサーにおいては、アノードとカソードとを前記酸化物層の同じ表面に設けた構成をとることができる。本発明の他の態様における酸素センサーは、前記酸化物が固体電解質であり、前記両電極間に一定電圧を印加したときの出力電流の変化により酸素濃度を検出する限界電流式酸素センサーである。この限界電流式酸素センサーにおいては、前記カソード側の固体電解質への酸素の拡散を抑制する手段を有する。この限界電流式酸素センサーにおいては、アノードおよびカソードの少なくとも一方を白金または白金を主成分とする材料から構成することができる。さらに、アノードおよびカソードの少なくとも一方を銀または銀を主成分とする材料から構成することができる。

【0008】また、本発明は、固体電解質層、前記固体電解質層の同じ表面または異なる表面に形成されたカソードおよびアノードを具備し、前記アノードが白金、銀またはいずれか一方を主成分とする材料からなり、前記カソードが金または金を主成分とする材料からなる限界電流式の酸素センサーを提供する。さらに、本発明は、固体電解質層、前記固体電解質層の同じ表面または異なる表面に形成されたカソードおよびアノードを具備し、前記アノードが銀または銀を主成分とする材料からなり、前記カソードが白金または白金を主成分とする材料からなる酸素センサーを提供する。本発明は、また固体電解質層、前記固体電解質層の同じ表面または異なる表面に形成されたカソードおよびアノードを具備し、前記カソードが、電子(ホール)とイオンの混合伝導体である酸素センサーを提供する。前記混合伝導体は、90%を超える真密度の緻密体であることが好ましい。

【0009】

【作用】本発明は、酸素センサー素子を構成する酸化物にバリウムセリウム系酸化物を用いる。なかでも式 $BaCe_{1-x}MxO_{3-\alpha}$ (式中Mは、La、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、YおよびYbよりなる群から選択される少なくとも一種の希土類元素、 α は酸素欠損量であり、 $0.16 \leq x \leq 0.23$ 、 $0 < \alpha < 1$)で表される酸化物は、プロトンおよび酸化物イオンの優れた伝導体であるところから、半導体式センサーおよび限界電流式センサーの素子として有効に機能する。すなわち、従来半導体式センサーでは、 TiO_2 、 SiO_2 などの酸化物が理論空燃比付近で電気伝導度が変化することを利用してはいた。しかし、リーンバーン領域では、電気伝導度の変化は極めて小さく、センサーに利用することはできなかった。上記の酸化物は、リーンバーン領域においても電気伝導度の変化が大きい。従って、本発明のセンサーは、理論空燃比のみでなく、リーンバーン領域においても酸素の検知を行える。

【0010】また、従来の限界電流式酸素センサーに用

いられていた酸化物の代表的なものは、ジルコニア系酸化物であり、その酸化物イオンの導伝率は、700℃で約 $2 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ 、500℃で約 10^{-3} S/cm であった。これに対して上記のバリウムセリウム系酸化物は、500℃でジルコニア系酸化物の約100倍の酸化物イオン伝導度を有するから、高感度のセンサーを与える。また、200℃程度の低温においても十分な酸素ポンプ能力を有するから、従来より低温で使用することができる。限界電流式酸素センサーにおいては、通常カソード側に、酸素の拡散を抑制する抵抗板などの手段を設ける必要がある。本発明の酸素センサーにおいては、アノードに白金または銀、カソードに金、またはアノードに銀、カソードに白金というように、酸素に対する活性がアノードより低い材料をカソードに用いることにより、カソード側で酸素の解離を抑制し、前記抵抗板のような付加的要素を省くことができる。また、カソードを、電子（ホール）とイオンの混合伝導体で構成することにより、同様に酸素拡散を抑制する手段を省くことができる。この場合は、アノード材料に特別な制約はない。

【0011】本発明は、またアノードまたはカソードに銀を用いることにより、界面抵抗の小さい、長期に渡り安定な酸素センサーを与える。従来、高温で作動する酸素ポンプの電極には、白金が用いられてきた。これは、高価であるが、500℃以上の高温で安定であるからで*

*ある。しかし、500℃より低い温度では、銀の方が酸素に対する活性が高く、かつ電解質との界面抵抗が小さく、酸素ポンピングをスムーズにさせることができる。なお、銀は、800℃を超える温度では、使用が困難である。上記のように、高感度で信頼性が高く、かつ、小型、簡便、低コストな酸素センサーを作製することが可能である。本発明の酸素センサーは、酸化物にバリウムセリウム系酸化物を用いる場合、室温から800℃程度の高温までの温度領域で、室内の酸素濃度の検知、およびエンジンやストーブなどの燃焼機器の燃焼制御（リーンバーン）用の酸素濃度検知機として利用できる。

【0012】

【実施例】以下、本発明を実施例により、詳しく説明する。

【実施例1】本実施例では、半導体式の酸素センサーの例を説明する。バリウムセリウム系酸化物として、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ または $\text{BaCe}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}_{3-\alpha}$ からなる厚さ0.5mm、直径13mmの円盤を用いた。この円盤の両面に白金電極を設けた。このセンサー素子を電気炉に入れ、所定の温度のもとで炉内の雰囲気

を1%酸素を含む窒素雰囲気から空気に変えて酸化物素子の抵抗変化を調べた。その結果を従来のジルコニアと比較して表1に示す。

【0013】

【表1】

酸化物	測定温度	抵抗値比 (抵抗値の桁)
$\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$	300℃	1.2 ($10^3 \text{ k}\Omega$)
$\text{BaCe}_{0.75}\text{Eu}_{0.25}\text{O}_{3-\alpha}$	250℃	2.0 ($10^3 \text{ k}\Omega$)
ZrO_2	500℃	0.5 ($10^3 \text{ k}\Omega$)

【0014】なお、抵抗値比は、(空気雰囲気の抵抗値) / (1%酸素雰囲気の抵抗値)を表す。表1から、バリウムセリウム系酸化物は、酸素濃度の変化により抵抗値の変化が大きく、酸素に対する感度が高いことがわかる。本実施例の素子は、250～300℃の低温で、従来の材料に比べて約2倍から4倍酸素に対して活性であることがわかる。また、バリウムセリウム系酸化物を式 $\text{BaCe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\alpha}$ で表したとき、MがGd、Dy、Ybなどである場合も同様に酸素に対して高感度であることがわかった。xの値は、0.4を超えると酸化物の合成が困難であった。本実施例から明らかなよう

に、バリウムセリウム系酸化物を用いた酸素センサーは、従来の酸化物を用いたものに比べて感度が高く、かつ低温で検知可能であり、ヒーター不要の分構造が簡単になり、安価になる。

【0015】【実施例2】図1は、本発明による酸素センサーの構成を示すもので、酸化物1にはプロトンと酸化物イオンの混合イオン伝導体である $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いている。この酸化物は、ペロブスカイト型酸化物であり、熱的に安定で、通常この種の酸化物は還元雰囲気中で不安定なものが多いが、これは還元雰囲気でも安定である。酸化物1のサイズは、大きさ10mm

7

×10mm、厚さ0.4mmで、酸化物1を挟んで両側に白金電極2を取り付けてある。

【0016】このセンサ素子を300～500℃の温度に保ち、各酸素濃度の被検ガスを流し、センサの特性を調べた。図2に500℃における特性を示す。比較例として酸化物半導体 $\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{O}$ を用いた酸素センサの900℃における特性を併せて示す。図2から分かるように、本実施例の酸素センサを用いることにより、比較例の半導体 $\text{Co}_{0.3}\text{Mg}_{0.7}\text{O}$ を用いたときよりも低温でリーンバーン領域における電気伝導度の差を大きくすることができ、より正確な酸素濃度の検知が可能となる。また、低温使用が可能となるため、幅広い用途に使用することができると判断される。

【0017】【実施例3】図3は、本実施例の酸素センサの構成を示すもので、実施例2と同様に酸化物1にはプロトンと酸化物イオンの混合イオン伝導体である $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いている。酸化物1のサイズは、大きさ5mm×15mm、厚さ0.4mmで、酸化物1の一方の面に一对の白金電極2を取り付けてある。このセンサ素子を300～500℃の温度に保ち、各酸素濃度の被検ガスを流し、センサの特性を調べた。図4に500℃における特性を実施例2のセンサの特性と併せて示す。図4から、同一面に一对の電極を取り付けても先の実施例2のセンサと同等の性能を有することが分かる。このセンサは、同一面に電極を取り付けるので、センサの製作工程を減らし、簡単で高性能な酸素センサとなり得る。また、酸化物に $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いたセンサは、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いたセンサと同等の性能を有することがわかった。

【0018】【実施例4】図5および図6は、本実施例の限界電流式酸素センサの構造を示す。センサ部の固体電解質11は、大きさ10mm×10mm、厚さ0.5mmの $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 焼結体からできている。白金微粉末をテルピネオールでペースト状にしたフリットレスPtペーストを、固体電解質11の両面に塗布し、900℃で1時間焼きつけてアノード12およびカソード13を形成した。カソード側には、大きさ10mm×10mm、厚さ0.5mmのアルミナ板からなる酸素拡散を抑制する抵抗板14を、直径2mmのガス取り込み口を残してセラミック接着剤15で封着した。16および17は各々アノード12およびカソード13のリードである。

【0019】このセンサの各種温度における限界電流特性を、サイクリックボルタンメトリー(CV)法により調べた。試験ガスとして、空気、10%酸素、および0%酸素の各々を窒素ガスバランスで供給し、酸素濃度と限界電流値の関係を調べた。図7に本発明のセンサ(a)と比較例のジルコニア式センサ(b)の500℃における電流-電圧特性を示す。本発明のセンサ(a)は、ジルコニア式に比べ明らかに相対感度的に優

8

れていることがわかる。図8に本発明のセンサ(a)の200℃、300℃、350℃および400℃における電流-電圧特性を示す。図8には、ジルコニア式センサ(b)の200℃における電流-電圧特性も示す。本発明のセンサは、200℃の低温でも十分に酸素濃度差を限界電流で感知することがわかる。また、この固体電解質 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ は、炭化水素、還元ガス中でも安定であることは、5000時間におよぶ燃料電池試験で実証済みである。

【0020】本実施例から明らかのように、バリウムセリウム系酸化物を固体電解質として用いたも酸素センサは、従来のジルコニア式に比べ感度が高く、また低温でも直接検知可能で、ヒーター不要の分構造が簡便になり、安価になる。また、ジルコニア-白金電極間の界面抵抗と、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ -白金電極間の界面抵抗を交流インピーダンス法により測定した。その結果、500℃において、ジルコニア-白金間の界面抵抗は数MΩcmであるのに対して、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ -白金間の界面抵抗は数十Ωcmであった。従って、バリウムセリウム系酸化物と白金の組み合わせにより、界面抵抗を抑制できることがわかる。

【0021】【実施例5】本実施例は、電極に電子(ホール)とイオンの混合伝導体を用いた酸素センサの例である。このセンサは、電極(カソード)自身に酸化物イオンの伝導を抑制する機能をもたせるもので、酸素拡散抵抗板が不要になる。センサの構造は、固体電解質に大きさ10mm×10mm、厚さ0.5mmの $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 焼結体を、アノードに白金、カソードに混合伝導体である $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ を用い構成した。まず、ペースト粉末 $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ を固体電解質に厚膜になるように塗布し、1300℃で焼結焼き付けを行い、その後白金電極を焼き付けた。このとき、カソード $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ は、真密度の92%の緻密な電極であり、ガス透過はほとんどなかった。

【0022】実施例4と同様にして限界電流特性を、サイクリックボルタンメトリー(CV)法により調べた。試験ガスとして、空気、10%酸素、および0%酸素の各々を窒素ガスバランスで供給し、酸素濃度と限界電流値の関係を調べた。図9に本発明のセンサ(c)の700℃における電流-電圧特性を示す。この結果から明らかのように、本発明のセンサによれば、酸素濃度差を限界電流で感知できることがわかる。カソードに混合伝導体を用いた本発明の酸素センサが、酸素拡散抵抗板を不要にし、簡便かつ低コストな酸素センサを提供できることがわかる。カソードに真密度の90%の密度のものを用いたセンサについて、同様に電流-電圧特性を調べたところ、酸素濃度差による限界電流密度の著しい差が認められず、この密度以下では酸素検知が困難であることがわかった。

【0023】 $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$, $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.6}\text{Cu}_{0.4}\text{O}_3$ などの混合伝導体をカソードに用いた場合も同様に、酸素拡散抵抗板なしで酸素濃度を限界電流方式で測定することが可能であった。本実施例では、電極に LaSrCoMnO 系の混合伝導体を用いた事例を示しているが、電子（ホール）とイオンの混合伝導体であれば、 BaSrCoO 系でも、 LaBaFeO 系でも良い。

【0024】【実施例6】本実施例は、アノードとカソードが異種の電極材料で構成されている酸素センサーについての例である。実施例5と同様にして、固体電解質に大きさ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、厚さ 0.5mm の $\text{BaCe}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 焼結体を用い、アノードに白金、カソードに金を用い酸素センサーを構成した。実施例5と同様にして限界電流特性を、サイクリックボルタメトリ（CV）法により調べた。試験ガスとして、空気、10%酸素、0%酸素を窒素ガスバランスで供給し、酸素濃度と限界電流値の関係を調べた。図10に本発明のセンサー（d）の 500°C における電流-電圧特性を示す。この結果から明らかなように、酸素濃度差を限界電流で感知できることがわかる。電極表面の活性度の違いにより、酸素の拡散を異ならせ、片方の電極（カソード）に酸素の拡散を抑制する抵抗板が付加されているのと同等の効果をもたらす。アノードとカソードが異種の電極材料で構成された本発明の酸素センサーが、酸素拡散抵抗板を不要にし、簡便かつ低コストな酸素センサーを提供できることがわかる。また、本実施例では、アノードに白金、カソードに金を用いた事例を示しているが、アノードに銀、カソードに金を用いてもよい。

【0025】【実施例7】本実施例はアノードまたはカソードの少なくとも一方に銀または銀を主成分とする材料を用いた酸素センサーの例である。実施例4と同様にして、センサー部の固体電解質に大きさ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、厚さ 0.5mm のイットリウム8モル%を含む安定化ジルコニア焼結体を用いた。この固体電解質の両面に、銀微粉末をテルピネオールでペースト状にしたフリットレスAgペーストを塗布し、 800°C で1時間焼きつけてアノード、カソードを形成した。カソード側に、大きさ $10\text{mm} \times 10\text{mm}$ 、厚さ 0.5mm のフォルス

テライト板からなる酸素拡散抵抗板を、2mmのガス取り込み口を残してガラス5で封着した。

【0026】このときの電極の界面抵抗を交流インピーダンス法により測定し、従来の白金電極の場合と比較した。 800°C 、 700°C では顕著な界面抵抗の差は見られなかったが、 600°C 以下で差が増大していくことがわかった。 500°C での白金電極、銀電極各々のコール・コールプロットの結果を図11に示す。図11の縦軸は抵抗（虚数）を表し、横軸は抵抗（実数）を表す。図11から明らかなように、銀電極の方が界面抵抗が小さ

いことがわかる。また、室温 $\rightarrow 500^\circ\text{C} \rightarrow$ 室温のヒートサイクルを1000時間で200回繰り返して寿命特性を調べてみたところ、白金電極では界面抵抗が7%増加したのに対して、銀電極では1%程度であった。このように、ジルコニア系固体電解質に対して白金電極より銀電極の方が界面抵抗が小さく、高感度、かつ長期に渡る安定性に優れていることが明かである。また、固体電解質に $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 焼結体を用いた場合も、同様な結果が得られており、白金電極より銀電極の方が優れていることがわかる。

【0027】なお、実施例4～7では、固体電解質に $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Dy}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ 、ジルコニア系固体電解質などを用いた事例を示したが、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ や $\text{BaCe}_{0.8}\text{Tb}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ などを用いても良い。その他セリア系、ハフニア系、ビスマス系などこの種限界電流式酸素センサーに用いられている固体電解質を用いることができる。もちろん、事例で用いられている白金や銀、金の電極は、他の成分との混合物でも良い。また、電解質、混合伝導体の合成や製造法も、塗布法、蒸着法、スパッタ法、C.V.D法などを用いても良い。

【0028】【実施例8】本実施例では、酸化物にプロトンと酸化物イオンの混合イオン伝導体である $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いている。酸化物のサイズは、大きさ $5\text{mm} \times 15\text{mm}$ 、厚さ 0.4mm で、酸化物の一方の面に一對の銀電極を取り付けてある。センサの構成は、電極以外は、実施例3と同じである。このセンサ素子を $300 \sim 500^\circ\text{C}$ の温度に保ち、各酸素濃度の被検ガスを流し、センサの特性を調べた。図12に本実施例および実施例3のセンサーの 500°C における特性を示す。図12から、電極として銀を用いても白金を用いたセンサと同等の性能を有することが分かる。本実施例では、電解質にはプロトンと酸化物イオンの混合イオン伝導体である $\text{BaCe}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ を用いたが、もちろんプロトンと酸化物イオンの混合イオン伝導体であれば、置換元素や置換量を変えた $\text{BaCe}_{0.8}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 、 $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\alpha}$ 等を用いることもできる。また、一對の電極についても同一のものである必要はなく、電極材料に関してもPt、Agの他、Auなどを使用することもできる。

【0029】

【発明の効果】本発明によれば、高感度で信頼性が高く、かつ、小型、簡便、低コストな酸素センサーを実現できる。本発明の酸素センサーは、特に低温 200°C 付近での酸素濃度の検知に優れ、エンジンやストーブなどの燃焼機器の燃焼制御（リーンバーン）用の酸素濃度検知機として小型、簡便、低コストを実現する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例2における酸素センサーの縦断面図である。

11

【図2】同酸素センサーの酸素分圧と電気抵抗の関係を示す図である。

【図3】実施例3における酸素センサーの縦断面図である。

【図4】同酸素センサーの酸素分圧と電気抵抗の関係を示す図である。

【図5】実施例4における限界電流式酸素センサーの縦断面図である。

【図6】同酸素センサーの平面図である。

【図7】実施例4のセンサーとジルコニア式センサーの500℃における電流-電圧特性の比較を示す図である。

12

【図8】実施例4のセンサーとジルコニア式センサーの200℃における電流-電圧特性の比較を示す図である。

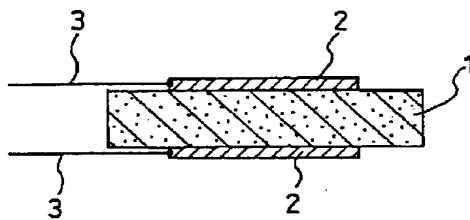
【図9】実施例5のセンサーの700℃における電流-電圧特性を示す図である。

【図10】実施例6のセンサーの500℃における電流-電圧特性を示す図である。

【図11】実施例7のセンサーの500℃における白金電極、銀電極各々のコイル・コイルプロットを示す図である。

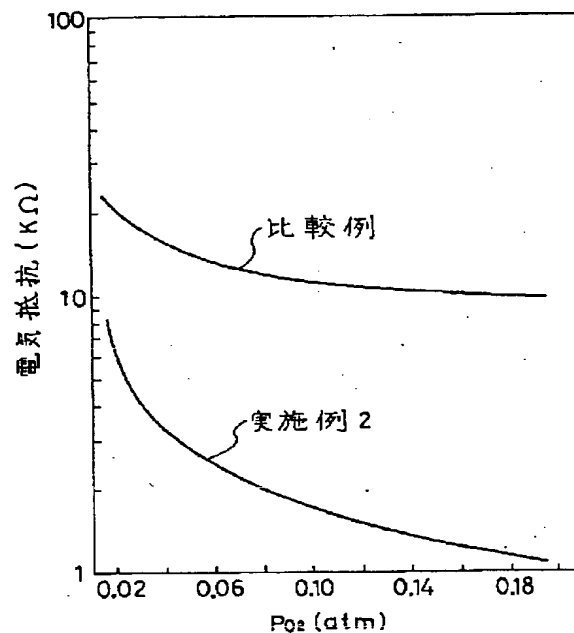
【図12】実施例8における酸素センサーの酸素分圧と電気抵抗の関係を示す図である。

【図1】

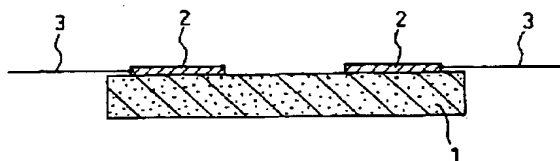


1: 酸化物
2: 電極
3: リード

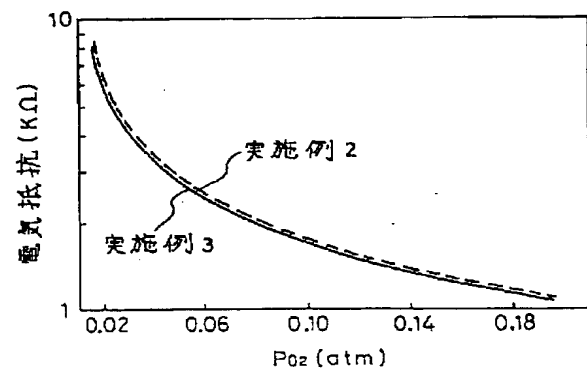
【図2】



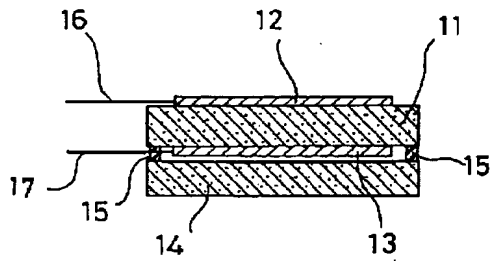
【図3】



【図4】

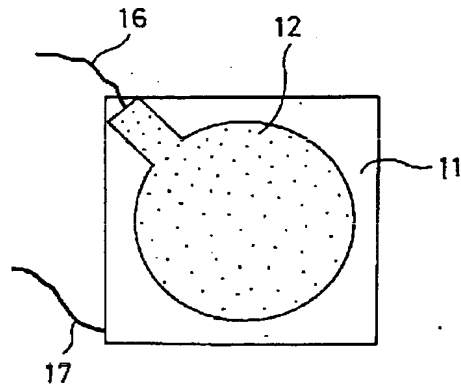


【図5】

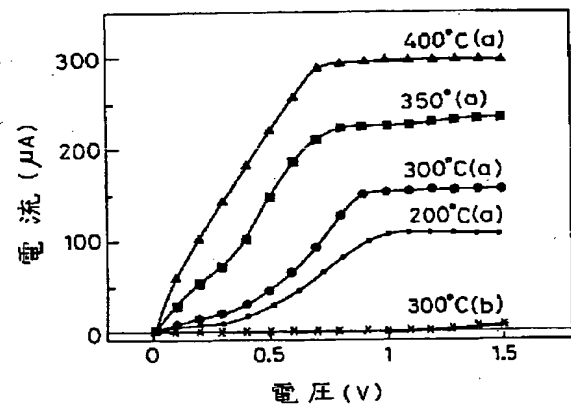


- 1 電解質
- 2 アノード
- 3 カソード
- 4 酸素拡散抵抗板

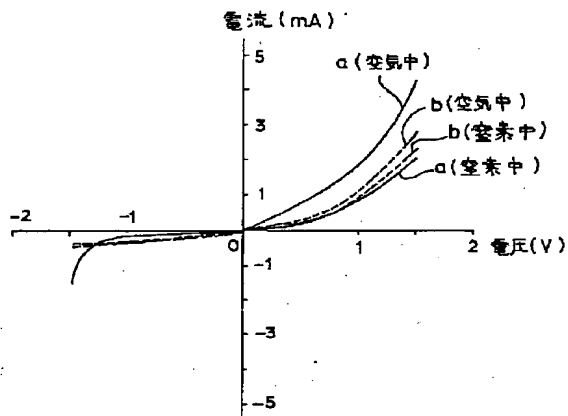
【図6】



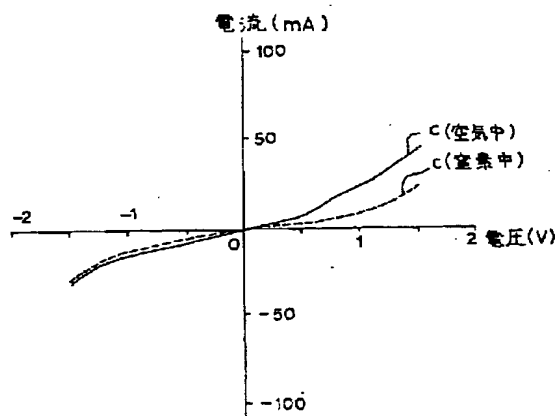
【図8】



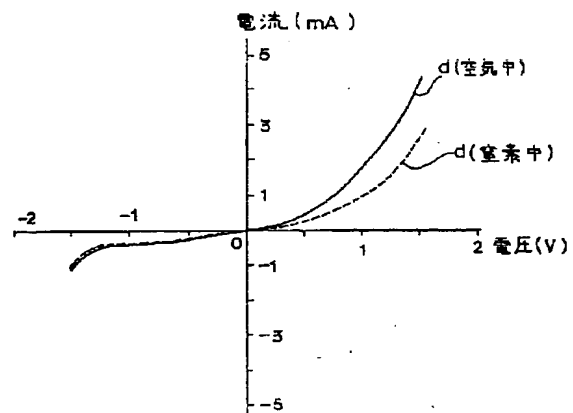
【図7】



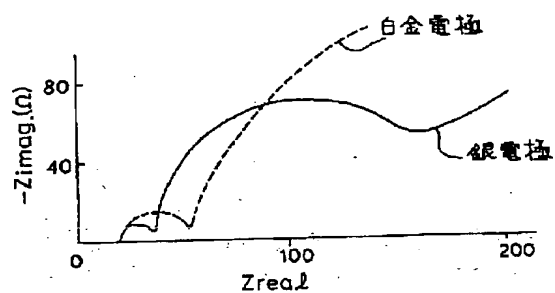
【図9】



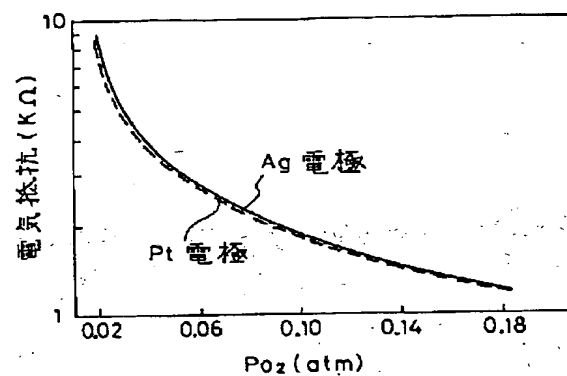
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(72)発明者 鶴田 邦弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 伊藤 信久
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

